

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-095968

(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/58

B01D 53/94

B01J 37/02

F01N 3/08

F01N 3/28

(21)Application number : 2000-291654

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 26.09.2000

(72)Inventor : NAKANO YASUAKI
UENO HIDEAKI

(54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas cleaning catalyst, wherein a matrix is inhibited from being deteriorated so as to prevent the catalyst from deteriorating in strengths, e.g. thermal shock resistance.

SOLUTION: This catalyst has a thin film 2 comprising a porous oxide between an alkali-metal-carrying coat layer 4 and a matrix 1. The catalyst can be prevented from being deteriorated in strengths because the ability of the film 2 to inhibit the alkali metal from reacting with the base prevents the matrix from changing in composition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-95968

(P2002-95968A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁷ (参考)
B 0 1 J 23/58	Z A B	B 0 1 J 23/58	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		37/02	3 0 1 A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 37/02	3 0 1	F 0 1 N 3/08	A 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/08		3/28	3 0 1 C
3/28	3 0 1		3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-291654(P2000-291654)

(22)出願日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 仲野 泰彰

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 植野 秀章

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

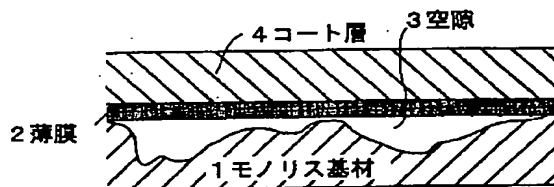
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【課題】基材の劣化を抑制することで、耐熱衝撃性などの強度の低下を防止する。

【解決手段】アルカリ金属を担持したコート層4と基材1との間に、多孔質酸化物よりなる薄膜2を形成した。薄膜2によりアルカリ金属が基材1と反応するのが抑制されるので、基材組成が変化するのを抑制され、強度の低下を防止することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材と、該基材の表面に形成され酸化物からなる薄膜と、該薄膜の表面に形成され少なくとも貴金属とアルカリ金属とを担持した多孔質担体よりなるコート層と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 前記薄膜の厚さは $100\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 前記薄膜は、酸-アルカリ反応により前記基材表面に金属水酸化物の沈殿を形成しそれを焼成して形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 基材と、該基材の表面に形成され少なくとも貴金属とアルカリ金属とを担持した多孔質担体よりなるコート層と、からなる排ガス浄化用触媒であって、該コート層の単位長さ当たりで該基材と該コート層とが接触している長さの割合である接触割合を 30~85%としたことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車エンジンからの排気系などに用いられる排ガス浄化用触媒に関し、詳しくは耐熱衝撃性など強度を改良した排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二酸化炭素による地球温暖化現象が問題となり、二酸化炭素の排出量を低減することが課題となっている。自動車においても排ガス中の二酸化炭素量の低減が課題となり、燃料を酸素過剰雰囲気中で希薄燃焼させるリーンバーンエンジンが開発されている。このリーンバーンエンジンによれば、燃費の向上により二酸化炭素の排出量を抑制することができる。

【0003】このリーンバーンエンジンにおいて、常時は酸素過剰の燃料リーン条件で燃焼させ、間欠的に燃料ストイキ〜リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気として NO_x を還元浄化するシステムが開発され、実用化されている。そしてこのシステムに最適な触媒として、燃料リーン雰囲気中で NO_x を吸蔵し、吸蔵された NO_x を燃料ストイキ〜リッチ雰囲気中で放出する NO_x 吸蔵材を用いた NO_x 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【0004】例えば特開平 5-317652 号公報には、Ba などのアルカリ土類金属と Pt を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。また特開平 6-31139 号公報には、K などのアルカリ金属と Pt を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。さらに特開平 5-168860 号公報には、La などの希土類元素と Pt を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。

【0005】この NO_x 吸蔵還元型触媒を用いれば、空燃比を燃料リーン側からバルス状に燃料ストイキ〜リッチ側となるように制御することにより、排ガスもリーン雰囲気からバルス状にストイキ〜リッチ雰囲気となる。したがって、リーン側では NO_x が NO_x 吸蔵材に吸蔵され、それがストイキ〜リッチ側で放出されて排ガス中に多量に含まれる炭化水素 (HC) や一酸化炭素 (CO) などの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンエンジンからの排ガスであっても NO_x を効率良く浄化することができる。また排ガス中の HC 及び CO は、貴金属により酸化されるとともに NO_x の還元にも消費されるので、HC 及び CO も効率よく浄化される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで自動車用の排ガス浄化用触媒では、自動車の排ガス流路内に安定して保持し、排ガスと触媒成分との接触面積を高めるとともに、圧損の増大を極力抑制する必要がある。そこで従来より、コーディエライトなどの $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 複合酸化物から形成されたハニカム形状の基材が用いられ、この基材の表面に触媒成分を担持した多孔質担体よりなるコート層を形成したモノリス触媒が多く用いられている。

【0007】ところが NO_x 吸蔵還元型のモノリス触媒において、 NO_x 吸蔵材としてアルカリ金属を用いたものでは、使用中に基材の劣化が生じ、三元触媒など他の触媒に比べて耐熱衝撃性などの強度が低下することが明らかとなった。そのため交換の頻度を高める必要があり、単位使用時間当たりのコストが高いという不具合がある。

【0008】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、基材の劣化を抑制することで耐熱衝撃性などの強度の低下を防止することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、基材と、基材の表面に形成され酸化物からなる薄膜と、薄膜の表面に形成され少なくとも貴金属とアルカリ金属とを担持した多孔質担体よりなるコート層と、からなることにある。

【0010】薄膜の厚さは $100\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、薄膜は酸-アルカリ反応により基材表面に金属水酸化物の沈殿を形成しそれを焼成して形成することが望ましい。

【0011】また上記課題を解決するもう一つの本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、基材と、基材の表面に形成され少なくとも貴金属とアルカリ金属とを担持した多孔質担体よりなるコート層と、からなる排ガス浄化用触媒であって、コート層の単位長さ当たりで基材とコート層とが接触している長さの割合である接触割合を 30~85%としたことにある。

【0012】

【発明の実施の形態】本願発明者らは、基材の劣化原因

について鋭意研究した。例えば $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 複合酸化物からなるコーディエライトなどの構造体を基材とし、貴金属とアルカリ金属を担持した NO_x 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒では、アルカリ金属を含まないものに比べて熱膨張係数が高くなることが明らかとなった。熱膨張係数が高くなると、耐熱衝撃性が低下して強度が低下する。

【0013】そして上記不具合が生じた触媒中のアルカリ金属の担持分布を調査したところ、基材中にもアルカリ金属が存在していた。したがって上記不具合の原因としては、基材成分（特に SiO_2 ）とアルカリ金属との反応がコート層と基材との界面から優先的に生じて、基材の複合酸化物組成が変化してしまうことがあることが解明された。

【0014】そこで本発明では、基材とコート層との間に酸化物からなる薄膜が介在した構成としている。このような構成としたことにより、コート層中のアルカリ金属と基材とが直接接触するのが回避され、アルカリ金属と基材成分との反応を抑制することができる。したがって基材組成が変化するのが抑制され、強度の低下を防止

することができる。
【0015】また本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒では、コート層の単位長さ当たりで基材とコート層とが接触している長さの割合である接触割合を30～85%としている。コート層中のアルカリ金属と基材成分との反応は、コート層と基材との接触界面から優先的に起こる。したがってこのように構成したことにより、コート層と基材との接触界面が低減されるため、コート層中のアルカリ金属と基材とが直接接触する確率が低くなり、アルカリ金属と基材成分との反応を抑制することができる。

【0016】基材としては、コーディエライトなどの $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系複合酸化物、 $TiO_2-Al_2O_3$ 系複合酸化物、 Si_3N_4 などが例示されるが、耐熱性に特に優れた $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 系複合酸化物が望ましい。この基材の形状は、ハニカム形状、発泡体などの多孔質形状、網状、ベレット状など排ガスとの接触面積が大きなものであれば特に制限されない。また金属箔などから形成された基体に上記基材の粉末をコートしたものを基材とすることもできる。

【0017】酸化物からなる薄膜としては、アルカリ金属と反応しにくいものあるいはアルカリ金属と反応しないもの、さらには基材及びコート層との接着性に優れたものが望ましい。このような薄膜の材質としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、イットリア、セリア、スピネルなどの酸化物、あるいはこれらの複数種からなる複合酸化物が好ましく例示される。コート層に含まれる酸化物と同種のものが特に好ましい。

【0018】この薄膜は、厚さが $100\mu m$ 以下であることが望ましい。薄膜の厚さが $100\mu m$ を超えると、薄膜自体の特性が触媒全体の特性に影響を及ぼして熱膨張係

数が急激に増大するため好ましくない。また薄膜の厚さは、少なくとも $5\mu m$ 以上とすることが好ましい。薄膜の厚さが $5\mu m$ より薄くなると、コート層中のアルカリ金属の基材への移行を阻止することが困難となり、アルカリ金属と基材成分との反応確率が高くなってしまう。

【0019】基材表面に薄膜を形成するには、例えば薄膜源となる酸化物の粉末を付着させた後に焼成する方法がある。この場合には、酸化物粉末の粒径と付着量を調整することで所望の膜厚の薄膜を形成することができる。なお酸化物粉末の粒径が $5\mu m$ を超えると緻密な薄膜を形成しにくくなり、コート層中のアルカリ金属と基材との反応が進行しやすくなるので、酸化物粉末の粒径は $5\mu m$ 以下とすることが望ましい。

【0020】焼成温度は $600\sim 1500^\circ C$ の範囲が望ましい。焼成温度が $600^\circ C$ 未満では緻密な薄膜を形成することが困難となり、アルカリ金属と基材成分との反応が生じるようになる。またコーディエライトの耐熱温度が $1500^\circ C$ であるので、焼成温度の上限は $1500^\circ C$ とすることが好ましい。

【0021】また基材表面に薄膜を形成する場合、酸-アルカリ反応により基材表面に金属水酸化物の沈殿を形成しそれを焼成して形成することもできる。例えば硝酸ジルコニウム水溶液中に基材を浸漬し、そこへアンモニアを加えれば、基材表面に水酸化ジルコニウムの沈殿が析出する。これを焼成することによって、基材表面にジルコニアの薄膜を形成することができる。

【0022】コーディエライトなどの基材表面には、微視的に無数の凹凸が存在しているが、上記した酸化物粉末を付着させて焼成する方法では微細な凹部内にまで薄膜を形成することが困難であり、薄膜が凹部を覆ったようになって薄膜と基材表面との間に空隙が形成される場合がある。このような場合には、その空隙を伝わってコート層中のアルカリ金属が基材へ侵入する場合がある。

【0023】そこで上記した酸-アルカリ反応を用いる方法で薄膜を形成することが特に望ましい。分子レベルの反応である酸-アルカリ反応によって生成した沈殿はきわめて微細であるので、基材表面の微細な凹部にも入り込んで薄膜が形成される。したがって薄膜と基材表面との間に空隙が形成されるのが防止され、アルカリ金属と基材成分との反応を一層抑制することができる。

【0024】また薄膜は、PVD法あるいはCVD法などで形成することも可能である。

【0025】コート層は、多孔質担体と、多孔質担体に担持された少なくとも貴金属とアルカリ金属とから構成される。多孔質担体としては、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 などから種々選択して用いることができる。これらの酸化物を単独で用いてもよいし、複数種類混合して用いてもよく、複数種の複合酸化物として用いることもできる。例えば触媒活性の点からは少なくとも Al_2O_3 を含むことが好ましく、 TiO_2 を混合すれば耐硫黄被毒性が向上

10

20

30

40

50

する。また CeO_2 あるいは $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 固溶体を混合すれば、その酸素吸蔵放出能により浄化活性が向上する。

【0026】コート層を薄膜表面に形成するには、従来の基材表面に形成する場合と同様に行うことができる。スラリーを被覆後に焼成する方法などを用いることができる。

【0027】貴金属としては、Pt, Rh, Pd, Ir, Ruなどから選択して用いることができる。このうち一種でもよいし、複数種類を担持することもできる。その担持量は、触媒1リットル当たり0.1~20重量%程度が好ましい。

【0028】アルカリ金属としてはK, Na, Csなどが例示される。アルカリ金属の担持量は、触媒1リットル当たり0.01~1.0モルの範囲が好ましい。この範囲より少ないと NO_x 吸蔵能が低くなり、この範囲を超えて担持すると消費される SiO_2 量が多くなって基材の強度に不足するようになる。

【0029】また NO_x 吸蔵還元型触媒の場合には、アルカリ金属に加えてアルカリ土類金属及び希土類元素の少なくとも一方を担持することも好ましい。アルカリ土類金属としてはBa, Be, Ca, Mg, Srなどが例示される。また希土類元素としてはSc, Y, La, Yb, Nd, Smなどが例示される。なおアルカリ土類金属及び希土類元素は SiO_2 とは反応しないので、従来と同様に触媒1リットル当たり0.1~2モルとするのが好ましい。

【0030】本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒では、薄膜を形成せず、コート層の単位長さ当たりで基材とコート層とが接触している長さの割合である接触割合を30~85%としている。このように構成したことにより、コート層と基材との接触界面が低減されるため、コート層中のアルカリ金属と基材とが直接接触する確率が低くなり、アルカリ金属と基材成分との反応を抑制することができる。接触割合が30%より低くなると、アルカリ金属と基材成分との反応は生じにくくなるものの、コート層と基材との接合強度が低下するため排ガス浄化用触媒の強度が低くなってしまふ。また接触割合が85%より高くなると、アルカリ金属と基材成分との反応確率が高くなってしまふ。

【0031】このように接触割合を30~85%とするには、基材の表面粗さを調整することで用意を行うことができる。

【0032】なお本発明の排ガス浄化用触媒は、コート層にアルカリ金属を含むものであればよく、 NO_x 吸蔵還元型触媒、 NO_x 吸収触媒、あるいは場合によっては三元触媒、酸化触媒などとして用いることができる。

【0033】

【実施例】（実施例1）コーディエライト（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）製のハニカム形状のモノリス基材を用意し、平均粒径1 μm の α アルミナ粉末を付着させた後、大気中にて1000℃で5時間焼成して薄膜を形成した。 α

アルミナ粉末の付着量をモノリス基材1リットル当たり50g~300gの間で複数水準とって、5~120 μm の厚さの薄膜をそれぞれ形成した。

【0034】次に γ アルミナ粉末を主成分とするスラリーを、各種厚さの薄膜をもつモノリス基材にそれぞれウオッシュコートし、250℃で乾燥後大気中にて300℃で2時間焼成してコート層をそれぞれ形成した。コート層は、モノリス基材1リットルあたりそれぞれ180gである。

【0035】そして所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸溶液を用い、コート層及び薄膜をもつモノリス基材を浸漬して引き上げた後500℃で2時間焼成してPtをそれぞれ担持した。Ptの担持量はいずれも0.1g/Lである。次いで所定濃度の硝酸カリウム水溶液の所定量を浸させ、250℃で20分乾燥後500℃で30分焼成してカリウムを担持した。カリウムの担持量はいずれも0.3mol/Lである。

【0036】（比較例1）薄膜を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の触媒を調製した。

【0037】＜試験・評価＞それぞれの触媒をエンジンベンチに配置し、気筒のガソリンエンジンからの排ガスを空間速度80000 h^{-1} 、触媒床温度800℃の条件で50時間流す耐久試験を行った。その後、各触媒の熱膨張係数とカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。

【0038】反応率の測定は、先ず水で触媒中の活性なカリウムを抽出してその量（ Q_1 ）を測定し、その後の触媒全体のカリウム量（ Q_2 ）とコート層中のカリウム量（ Q_3 ）を原子吸光法によって測定した。そして次式によって反応率を算出した。それぞれの結果を図1に示す。

【0039】

$$\text{反応率} = 100 \times (Q_2 - Q_3) / (Q_1 + Q_3)$$

図1より、薄膜を形成することによって反応率が大きく低下していることが明らかである。つまり薄膜を形成することによって基材成分とカリウムとの反応が抑制されるので、モノリス基材の強度の低下を防止することができる。ただし薄膜の厚さが5 μm 未満では、その効果がきわめて小さいので、薄膜の厚さは5 μm 以上とすることが望ましい。

【0040】一方、薄膜を形成しても、その厚さが100 μm 以内であれば熱膨張係数の増大は僅かである。しかし薄膜の厚さが100 μm を超えると熱膨張係数が著しく大きくなっているので、薄膜の厚さは100 μm 以下とすることが望ましいことがわかる。

【0041】（実施例2）実施例1と同様のモノリス基材を用い、同様にして α アルミナ粉末を100g/L付着させた後、大気中にて200~1500℃の範囲の種々の温度水準でそれぞれ5時間焼成して薄膜を形成した。薄膜の膜厚はそれぞれ50 μm である。そして実施例1と同様に

してそれぞれコート層を形成し、同様にしてそれぞれPtとカリウムを担持した。

【0042】得られたそれぞれの触媒について、実施例1と同様に耐久試験を行い、その後実施例1と同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。結果を図2に示す。

【0043】図2より、薄膜の焼成温度が600℃未満では反応率が上がっていることから、焼成温度は600℃以上とすることが望ましいことがわかる。なおコーディエライトの耐熱温度は1500℃であるので、焼成温度は1500℃以下とする必要がある。

【0044】(実施例3)実施例1と同様のモノリス基材を用い、平均粒径が0.1~10μmの間の複数水準のαアルミナ粉末を100g/Lそれぞれ付着させた後、それぞれ大気中にて1100℃で5時間焼成して薄膜を形成した。そして実施例1と同様にしてそれぞれコート層を形成し、同様にしてそれぞれPtとカリウムを担持した。

【0045】得られたそれぞれの触媒について、実施例1と同様に耐久試験を行い、その後実施例1と同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。結果を図3に示す。

【0046】図3より、αアルミナ粉末の粒径が5μmを超えると反応率が上がり、好ましくない。これは薄膜が緻密化されにくいためと考えられる。したがって粉末の粒径は5μm以下が望ましいことが明らかである。

【0047】(実施例4)αアルミナに代えて、ジルコニア、スピネル、イトリア、セリア、チタニア-ジルコニア複合酸化物の各粉末を用い、それぞれ100g/L付着させた後、実施例1と同様に焼成してそれぞれの薄膜を形成した。そして実施例1と同様にしてそれぞれコート層を形成し、同様にしてそれぞれPtとカリウムを担持した。

【0048】得られたそれぞれの触媒について、実施例1と同様に耐久試験を行い、その後実施例1と同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。結果を図4に示す。なお図4には比較例1の結果も示し、薄膜の厚さを横軸としている。

【0049】図4より、αアルミナ以外の他の酸化物又は複合酸化物から形成された薄膜であっても、αアルミナの薄膜と同様にカリウムと基材成分との反応が抑制されていることがわかる。

【0050】(実施例5)所定濃度の硝酸ジルコニウム水溶液中に所定量のアンモニア水を混合し、直ちに実施例1と同様のモノリス基材を浸漬して所定時間保持し、モノリス基材表面に水酸化ジルコニウムの沈殿を析出させた。その後モノリス基材を引き上げ、250℃で2時間乾燥後、大気中にて1000℃で3時間焼成した。これによりモノリス基材表面にジルコニアからなる厚さ2.5μmの薄膜を形成した。その後実施例1と同様にして薄膜表面にコート層を形成し、同様にしてPtとカリウムを担持

した。

【0051】(実施例6)硝酸ジルコニウム水溶液に代えて所定濃度の硝酸アルミニウム水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にして薄膜を形成した。薄膜の厚さは6μmである。その後実施例1と同様にして薄膜表面にコート層を形成し、同様にしてPtとカリウムを担持した。

【0052】<試験・評価>実施例5、6及び比較例1の触媒について、実施例1と同様に耐久試験を行った後、同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。結果を図5に示す。

【0053】図5より、酸-アルカリ反応によって形成された薄膜であっても、実施例1~実施例4と同様にカリウムと基材成分との反応が抑制されていることがわかる。そして図1と比較すると、薄膜の厚さが薄くても反応率を低くできることがわかる。これには以下のような理由が考えられる。

【0054】つまり用いたモノリス基材1の表面には微細な凹凸が多数存在しているため、実施例1のように平均粒径が0.5μmのαアルミナ粉末を付着させても凹部にまで十分に付着させることは困難となり、図6のように薄膜2とモノリス基材1の間には空隙3が生じる場合がある。そのためコート層4に担持されているカリウムが空隙3を通じてモノリス基材1と接触し、カリウムと基材成分との反応が生じやすい。

【0055】一方、分子レベルの反応である酸-アルカリ反応によって生じた金属水酸化物の沈殿は、その粒径がきわめて微細であるためにモノリス基材1の凹部10の表面にも析出する。したがって図7に示すように、形成された薄膜2'とモノリス基材1の間には空隙3が生じにくく、カリウムと基材成分との反応が生じにくい。

【0056】(実施例7)実施例1と同様のモノリス基材を用い、押出成形の型に加工を施したものをを用いて表面粗さが種々異なるモノリス基材を形成した。そして薄膜を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にしてそれぞれコート層を形成し、同様にしてPtとカリウムをそれぞれ担持した。各触媒におけるコート層とモノリス基材との接触割合は、断面の電子顕微鏡写真での測定の結果、20~85%であった。

【0057】(比較例2)コート層とモノリス基材との接触割合が95%であること以外は実施例7と同様である。この触媒は、従来の触媒に相当する。

【0058】<試験・評価>実施例7及び比較例2の触媒について、実施例1と同様に耐久試験を行った後、同様にしてカリウムとモノリス基材成分との反応率を測定した。また耐久試験前の触媒におけるモノリス基材の強度を圧縮強度測定器によって測定した。それぞれの結果を図8に示す。

【0059】図8より、コート層とモノリス基材との接触割合が85%を超えると反応率が高すぎて好ましくな

い。またコート層とモノリス基材との接触割合が低下するにつれて反応率が低くなっているものの、30%より小さいとモノリス基材の強度が低すぎて実用に供せない。したがってコート層とモノリス基材との接触割合は、30~85%の範囲とすることが望ましいことが明らかである。

【0060】（実施例8）図9に模式的に示すような表面粗さをもつモノリス基材を用い、薄膜を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にしてコート層を形成し、同様にPtとカリウムを担持した。この触媒におけるコート層とモノリス基材との接触割合は、断面の電子顕微鏡写真での測定の結果50%である。

【0061】（実施例9）図10に模式的に示すような表面粗さをもつモノリス基材を用い、薄膜を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にしてコート層を形成し、同様にPtとカリウムを担持した。この触媒におけるコート層とモノリス基材との接触割合は、断面の電子顕微鏡写真での測定の結果40%である。

【0062】＜試験・評価＞実施例8及び実施例9の触媒について実施例1と同様に耐久試験を行った後、同様にPtとカリウムとモノリス基材成分との反応率をそれぞれ測定した。また耐久試験前の触媒におけるモノリス基材の強度を圧縮強度測定器によって測定した。それぞれの結果を図11に示す。なお図11には比較例2の触媒の結果も示している。

【0063】図11より、図9及び図10に示すような表面粗さ形状とすることにより、強度は若干低下するものの、カリウムと基材成分との反応が抑制されていることが明らかである。

【0064】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によ

れば、コート層中のアルカリ金属と基材成分との反応が抑制されるため基材の強度の低下を抑制することができる。したがって担持成分としてアルカリ金属を用いても基材の耐熱衝撃性が低くなるような不具合がないので、劣化までの使用期間を長くすることができ、単位使用時間当たりのコストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】薄膜の厚さと、カリウムと基材組成の反応率及び熱膨張係数との関係を示すグラフである。

10 【図2】薄膜の焼成温度と、カリウムと基材組成の反応率との関係を示すグラフである。

【図3】薄膜の原料酸化物の粒径と、カリウムと基材組成の反応率との関係を示すグラフである。

【図4】各種酸化物から形成された薄膜をもつ触媒のカリウムと基材組成の反応率を示すグラフである。

【図5】酸-アルカリ反応で形成された薄膜の厚さと、カリウムと基材組成の反応率との関係を示すグラフである。

20 【図6】実施例1の触媒を模式的に示す拡大断面図である。

【図7】実施例5、6の触媒を模式的に示す拡大断面図である。

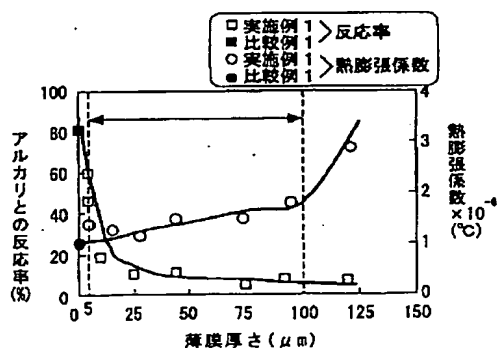
【図8】コート層と基材の接触割合と、カリウムと基材組成の反応率及び強度との関係を示すグラフである。

【図9】実施例8で用いたモノリス基材の模式的断面図である。

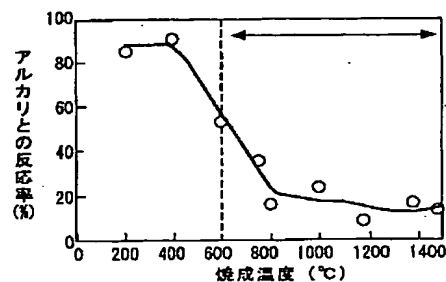
【図10】実施例9で用いたモノリス基材の模式的断面図である。

30 【図11】コート層と基材の接触割合と、カリウムと基材組成の反応率及び強度との関係を示すグラフである。

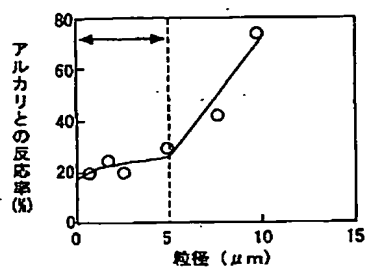
【図1】



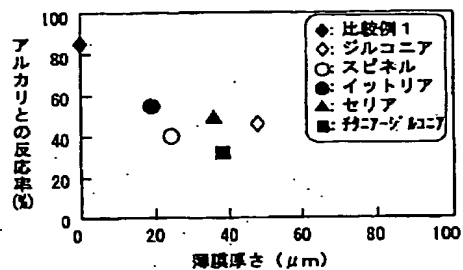
【図2】



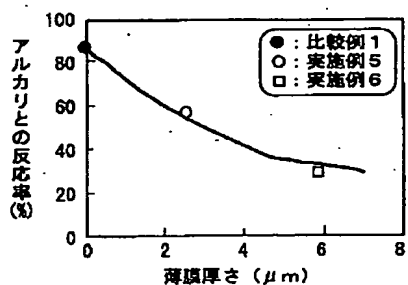
【図3】



【図4】



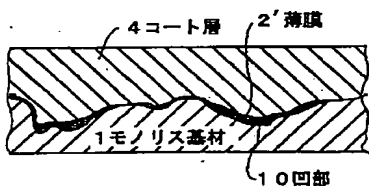
【図5】



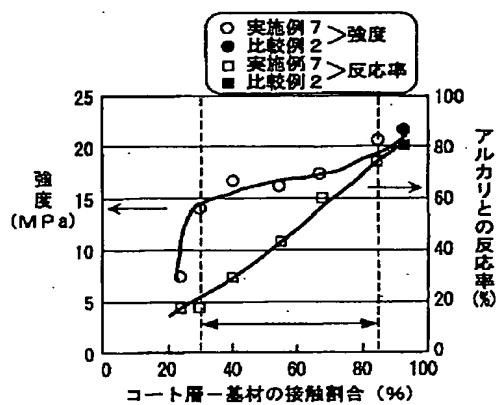
【図6】



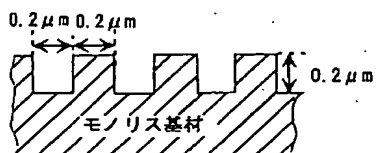
【図7】



【図8】



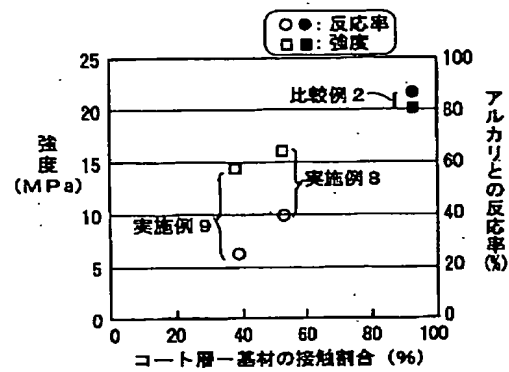
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターマコード (参考)
F 0 1 N 3/28	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 2 B 1 0 2 H

F ターム (参考) 3G091 AA12 AB06 BA07 GA01 GA06
 GB02W GB03W GB04W GB05W
 GB06W GB07W GB10X GB17X
 4D048 AA06 AB02 AB07 BA03X
 BA10X BA14X BA30X BA31Y
 BA32Y BA33Y BA41X BB02
 EA04
 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
 BA04A BA05A BA05B BA13A
 BA13B BA20A BB02A BB02B
 BB04A BB04B BB06A BB11A
 BC01A BC02A BC03A BC03B
 BC06A BC09A BC10A BC11A
 BC12A BC13A BC40A BC43A
 BC51A BC69A BC70A BC71A
 BC72A BC74A BC75A BC75B
 BD05A CA03 CA08 CA13
 EA19 EB03 EB15X EB15Y
 EC28 ED03 ED06 EE06 FA03
 FA06 FB08 FB15 FB30

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a base material, the thin film which is formed in the front face of this base material, and consists of an oxide, and the coat layer which consists of porosity support which was formed in the front face of this thin film, and supported noble metals and alkali metal at least -- since -- the catalyst for emission gas purification characterized by becoming.

[Claim 2] Thickness of said thin film Catalyst for emission gas purification according to claim 1 characterized by being 100 micrometers or less.

[Claim 3] Said thin film is a catalyst for emission gas purification according to claim 1 characterized by having formed precipitate of a metal hydroxide in said base material front face according to the acid-alkaline reaction, having calcinated it and being formed.

[Claim 4] a base material and the coat layer which consists of porosity support which was formed in the front face of this base material, and supported noble metals and alkali metal at least -- since -- the catalyst for emission gas purification which is a becoming catalyst for emission gas purification, and is characterized by for the die length which this base material and this coat layer touch per unit length of this coat layer having come out comparatively, and making a certain contact rate into 30 - 85%.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst for emission gas purification which improved reinforcement, such as thermal shock resistance, in detail about the catalyst for emission gas purification used for an exhaust air system etc. from an automobile engine.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the global warming by the carbon dioxide poses a problem, and it has been a technical problem to reduce the discharge of a carbon dioxide. Also in an automobile, reduction of the amount of carbon dioxides in exhaust gas serves as a technical problem, and the lean burn engine to which lean combustion of the fuel is carried out in a hyperoxia ambient atmosphere is developed. According to this lean burn engine, the discharge of a carbon dioxide can be controlled by improvement in fuel consumption.

[0003] It is NO_x, making it always burn on the fuel Lean conditions of hyperoxia in this lean burn engine, and using exhaust gas as reducing atmosphere by considering as fuel SUTOIKI - rich conditions intermittently. The system which carries out reduction purification is developed and put in practical use. And as the optimal catalyst for this system, it is NO_x at fuel lean atmosphere. NO_x by which occlusion was carried out by carrying out occlusion NO_x emitted in a fuel SUTOIKI - rich ambient atmosphere NO_x using occlusion material The catalyst for emission gas purification of an occlusion reduction type is developed.

[0004] For example, the catalyst for emission gas purification which supported alkaline earth metal and Pt(s), such as Ba, to porosity oxide support, such as gamma-aluminum 2O₃, is proposed by JP,5-317652,A. Moreover, publication number The catalyst for emission gas purification which supported alkali metal and Pt(s), such as K, to porosity oxide support, such as gamma-aluminum 2O₃, is proposed by 6 No. -31139 official report. Furthermore, the catalyst for emission gas purification which supported rare earth elements and Pt(s), such as La, to porosity oxide support, such as gamma-aluminum 2O₃, is proposed by JP,5-168860,A.

[0005] This NO_x If an occlusion reduction type catalyst is used, exhaust gas will also consist pulse-like of lean atmosphere with a SUTOIKI - rich ambient atmosphere by controlling an air-fuel ratio to consist pulse-like of a fuel Lean side a fuel SUTOIKI - rich side. Therefore, at the Lean side, NO_x is NO_x. It is NO_x even if it is exhaust gas from a lean burn engine, since it reacts with reducibility components which occlusion is carried out to occlusion material, and it is emitted by the SUTOIKI - rich side, and are contained so much in exhaust gas, such as a hydrocarbon (HC) and a carbon monoxide (CO), and is purified. It can purify efficiently. Moreover, HC and CO in exhaust gas are NO_x while oxidizing with noble metals. Since it is consumed by reduction, HC and CO are also purified efficiently.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, with the catalyst for emission gas purification for automobiles, while stabilizing and holding in the emission way of an automobile and raising the touch area of exhaust gas and a catalyst component, it is necessary to control increase of a pressure loss as much as possible. Then, from the former, it is cordierite etc. The base material of the honeycomb configuration formed from MgO, aluminum2O₃, and SiO₂ multiple oxide is used, and many monolithic catalysts in which the coat layer which consists of porosity support which

supported the catalyst component was formed on the front face of this base material are used.

[0007] However, NO_x It sets to the monolithic catalyst of an occlusion reduction type, and is NO_x. In the thing using alkali metal as occlusion material, degradation of a base material arose while in use, and it became clear that reinforcement, such as thermal shock resistance, falls compared with other catalysts, such as a three way component catalyst. Therefore, it is necessary to raise the frequency of exchange and there is fault that the cost per unit time is high.

[0008] This invention is made in view of such a situation, and it aims at preventing the fall of reinforcement, such as thermal shock resistance, by controlling degradation of a base material.

[0009]

[Means for Solving the Problem] the thin film which the description of the catalyst for emission gas purification of this invention which solves the above-mentioned technical problem is formed in the front face of a base material and a base material, and consists of an oxide, and the coat layer which consists of porosity support which was formed in the front face of a thin film and supported noble metals and alkali metal at least -- since -- it is in becoming.

[0010] Thickness of a thin film It is desirable that it is 100 micrometers or less, and, as for a thin film, it is desirable to form precipitate of a metal hydroxide in a base material front face according to an acid-alkaline reaction, and to calcinate and form it.

[0011] moreover, the coat layer which consists of porosity support which the description of the catalyst for emission gas purification of another this invention which solves the above-mentioned technical problem was formed in the front face of a base material and a base material, and supported noble metals and alkali metal at least -- since -- it is the becoming catalyst for emission gas purification, and is in the die length which the base material and the coat layer touch per unit length of a coat layer having come out comparatively, and having made a certain contact rate into 30 - 85%.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Invention-in-this-application persons inquired wholeheartedly about the cause of degradation of a base material. For example NO_x which used as the base material the structures, such as cordierite which consists of MgO, aluminum₂O₃, and SiO₂ multiple oxide, and supported noble metals and alkali metal With the catalyst for emission gas purification of an occlusion reduction type, it became clear that a coefficient of thermal expansion becomes high compared with what does not contain alkali metal. If a coefficient of thermal expansion becomes high, thermal shock resistance will fall and reinforcement will fall.

[0013] And when support distribution of the alkali metal in the catalyst which the above-mentioned fault produced was investigated, alkali metal existed also in the base material. Therefore, it was solved that it is in the reaction of a base material component (especially SiO₂) and alkali metal arising from the interface of a coat layer and a base material preferentially as a cause of the above-mentioned fault, and the multiple oxide presentation of a base material changing.

[0014] So, in this invention, it is considering as the configuration between which it was placed between the base material and the coat layer by the thin film which consists of an oxide. By having considered as such a configuration, it is avoided that the alkali metal and the base material in a coat layer contact directly, and it can control the reaction of alkali metal and a base material component. Therefore, it is controlled that a base material presentation changes and it can prevent a strong fall.

[0015] Moreover, with another catalyst for emission gas purification of this invention, the die length which the base material and the coat layer touch per unit length of a coat layer comes out comparatively, and a certain contact rate is made into 30 - 85%. The reaction of the alkali metal in a coat layer and a base material component occurs from the contact interface of a coat layer and a base material preferentially. Therefore, since the contact interface of a coat layer and a base material is reduced by having constituted in this way, the probability for the alkali metal and the base material in a coat layer to contact directly becomes low, and can control the reaction of alkali metal and a base material component.

[0016] As a base material, it is cordierite etc. Although MgO, aluminum₂O₃ and SiO₂ system multiple oxide, TiO₂-aluminum₂O₃ system multiple oxide, and Si₃N₄ etc. was illustrated, it excelled especially in thermal resistance. MgO-aluminum₂O₃ and a SiO₂ system multiple oxide are desirable. The configuration of this base material will not be restricted especially if a touch area with

exhaust gas, such as porosity configurations, such as a honeycomb configuration and foam, reticulated, and a pellet type, is big. Moreover, what carried out the coat of the powder of the above-mentioned base material to the base formed from the metallic foil etc. can also be used as a base material.

[0017] As a thin film which consists of an oxide, alkali metal, the thing which cannot react easily or alkali metal, and what does not react and the thing which was further excellent in the adhesive property with a base material and a coat layer are desirable. As the quality of the material of such a thin film, oxides, such as an alumina, a zirconia, a titania, yttria, Seria, and a spinel, or the multiple oxide which consists of two or more of these sorts is illustrated preferably. The oxide contained in a coat layer and especially a thing of the same kind are desirable.

[0018] Thickness this thin film It is desirable that it is 100 micrometers or less. The thickness of a thin film If it exceeds 100 micrometers, since the property of the thin film itself affects the property of the whole catalyst and a coefficient of thermal expansion increases rapidly, it is not desirable. Moreover, as for the thickness of a thin film, it is desirable to be referred to as at least 5 micrometers or more. If the thickness of a thin film becomes thinner than 5 micrometers, it will become difficult to prevent the shift to the base material of the alkali metal in a coat layer, and the response probability of alkali metal and a base material component will become high.

[0019] In order to form a thin film in a base material front face, there is the approach of calcinating, after making the powder of the oxide used as the source of a thin film adhere. In this case, the thin film of desired thickness can be formed by adjusting the particle size and coating weight of oxide powder. In addition, since it will be hard coming to form a precise thin film and the reaction of the alkali metal in a coat layer and a base material will become easy to advance if the particle size of oxide powder exceeds 5 micrometers, as for the particle size of oxide powder, it is desirable to be referred to as 5 micrometers or less.

[0020] Burning temperature The range of 600-1500 degrees C is desirable. Burning temperature At less than 600 degrees C, it becomes difficult to form a precise thin film and the reaction of alkali metal and a base material component comes to arise. Moreover, since the heat-resistant temperature of cordierite is 1500 degrees C, as for the upper limit of burning temperature, considering as 1500 degrees C is desirable.

[0021] Moreover, when forming a thin film in a base material front face, precipitate of a metal hydroxide can be formed in a base material front face according to an acid-alkaline reaction, and it can also be calcinated and formed. For example, if a base material is immersed into a zirconium-nitrate water solution and ammonia is added there, precipitate of zirconium hydroxide deposits on a base material front face. The thin film of a zirconia can be formed in a base material front face by calcinating this.

[0022] Although countless irregularity exists in base material front faces, such as cordierite, microscopically, by the approach of making the above-mentioned oxide powder adhere and calcinating, it is difficult even in a detailed crevice to form a thin film, a thin film came to have covered a crevice, and an opening may be formed between a thin film and a base material front face. In such a case, the opening may be transmitted and the alkali metal in a coat layer may invade into a base material.

[0023] Then, especially the thing for which a thin film is formed by the approach using the above-mentioned acid-alkaline reaction is desirable. Since the precipitate generated according to the acid-alkaline reaction which is a reaction of a molecular level is very detailed, the crevice where a base material front face is detailed is also entered, and a thin film is formed. Therefore, it is prevented that an opening is formed between a thin film and a base material front face, and it can control the reaction of alkali metal and a base material component further.

[0024] Moreover, a thin film can also be formed with PVD or a CVD method.

[0025] the coat layer was supported by porosity support and porosity support -- it consists of noble metals and alkali metal at least. Many things can be chosen from aluminum 2O3, ZrO2, TiO2, CeO2, etc. as porosity support, and it can use. You may use independently, and two or more kinds may be mixed, these oxides may be used, and it can also use as two or more sorts of multiple oxides. For example, from the point of catalytic activity, it is . It is desirable that aluminum 2O3 is included, and if TiO2 is mixed, sulfur-proof poisoning nature will improve. Moreover, if the CeO2 or CeO2-ZrO2

solid solution is mixed, purification activity will improve by the oxygen occlusion emission ability. [0026] In order to form a coat layer in a thin film front face, it can carry out like the case where it forms in the conventional base material front face, and the approach of calcinating, after covering a slurry etc. can be used.

[0027] As noble metals, it can choose from Pt, Rh, Pd, Ir, Ru, etc., and can use. Among these, a kind is sufficient and two or more kinds can also be supported. The amount of support is per 1l. of catalysts. About 0.1 - 20 % of the weight is desirable.

[0028] K, Na, Cs, etc. are illustrated as an alkali metal. The amount of support of alkali metal has the desirable range of 0.01-1.0 mols per 1l. of catalysts. It is NO_x if fewer than this range. SiO₂ amount which will be consumed if occlusion ability becomes low and supports across this range increases, and the reinforcement of a base material comes to run short of.

[0029] Moreover, NO_x In the case of an occlusion reduction type catalyst, it is also desirable to support either [at least] alkaline earth metal or rare earth elements in addition to alkali metal. Ba, Be, calcium, Mg, Sr, etc. are illustrated as an alkaline earth metal. Moreover, as rare earth elements, Sc, Y, La, Yb, Nd, Sm, etc. are illustrated. In addition, for SiO₂, since it does not react, alkaline earth metal and rare earth elements are per 1l. of catalysts as usual. Considering as 0.1-2 mols is desirable.

[0030] With another catalyst for emission gas purification of this invention, a thin film is not formed, but the die length which the base material and the coat layer touch per unit length of a coat layer comes out comparatively, and a certain contact rate is made into 30 - 85%. Thus, since the contact interface of a coat layer and a base material is reduced by having constituted, the probability for the alkali metal and the base material in a coat layer to contact directly becomes low, and can control the reaction of alkali metal and a base material component. If a contact rate becomes lower than 30%, although it is hard coming to generate the reaction of alkali metal and a base material component, since the bonding strength of a coat layer and a base material falls, the reinforcement of the catalyst for emission gas purification will become low. Moreover, if a contact rate becomes higher than 85%, the response probability of alkali metal and a base material component will become high.

[0031] Thus, in order to make a contact rate into 30 - 85%, it can carry out to preparation by adjusting the surface roughness of a base material.

[0032] In addition, the catalyst for emission gas purification of this invention is NO_x that what is necessary is just what contains alkali metal in a coat layer. An occlusion reduction type catalyst and NO_x Depending on an absorption catalyst or the case, it can use as a three way component catalyst, an oxidation catalyst, etc.

[0033]

[Example] (Example 1) After preparing the monolith base material of the honeycomb configuration made from cordierite (2MgO, 2aluminum2O3, and 5SiO2) and making alpha alumina powder with a mean particle diameter of 1 micrometer adhere, in atmospheric air, it calcinated at 1000 degrees C for 5 hours, and the thin film was formed. The thin film of the thickness of five to 120 micrometer was formed for the coating weight of alpha alumina powder as two or more levels, respectively among per [50g-300g] 1l. of monolith base materials.

[0034] next, the wash coat of the slurry which uses gamma alumina powder as a principal component is carried out to a monolith base material with the thin film of various thickness, respectively -- 250 degree C -- inside of after [desiccation] atmospheric air It calcinated at 300 degrees C for 2 hours, and the coat layer was formed, respectively. A coat layer is each per 1l. of monolith base materials. It is 180g.

[0035] And after being immersed and pulling up a monolith base material with a coat layer and a thin film using the dinitrodiammine platinum nitric-acid solution of predetermined concentration It calcinated at 500 degrees C for 2 hours, and Pt was supported, respectively. The amount of support of Pt is all. It is 0.1 g/L. subsequently, the specified quantity of the potassium-nitrate water solution of predetermined concentration is infiltrated -- 250 degree C -- after 20-minute desiccation It calcinated at 500 degrees C for 30 minutes, and the potassium was supported. The amount of support of a potassium is all. They are 0.3mol/L.

[0036] (Example 1 of a comparison) The catalyst of the example 1 of a comparison was prepared like the example 1 except having not formed a thin film.

[0037] <A trial and evaluation> Each catalyst is arranged on an engine bench. It is whenever [space-velocity 80000h⁻¹ and catalyst floor temperature] about the exhaust gas from the gasoline engine of a gas column. The durability test passed on 800-degree C conditions for 50 hours was performed. Then, the conversion of the coefficient of thermal expansion of each catalyst, a potassium, and a monolith base material component was measured.

[0038] Measurement of conversion extracted the potassium [activity / in a catalyst] with water first, measured the amount (Q1), and measured the amount of potassiums of the subsequent whole catalyst (Q2), and the amount of potassiums in a coat layer (Q3) with the atomic absorption method. And conversion was computed by the degree type. Each result is shown in drawing 1 .

[0039]

Conversion = $100 \times (Q2 - Q3) / (Q1 + Q2)$

It is more distinct than drawing 1 by forming a thin film that conversion is falling greatly. That is, since the reaction of a base material component and a potassium is controlled by forming a thin film, the fall of the reinforcement of a monolith base material can be prevented. However, since the effectiveness is [the thickness of a thin film] very small in less than 5 micrometers, as for the thickness of a thin film, it is desirable to be referred to as 5 micrometers or more.

[0040] On the other hand, even if it forms a thin film, the thickness If it is less than 100 micrometers, increase of a coefficient of thermal expansion is slight. However, the thickness of a thin film Since the coefficient of thermal expansion is remarkably large if it exceeds 100 micrometers, it is the thickness of a thin film. It turns out that it is desirable to be referred to as 100 micrometers or less.

[0041] (Example 2) It is alpha alumina powder similarly using the same monolith base material as an example 1. In the inside of atmospheric air after carrying out 100 g/L adhesion It calcinated for 5 hours, respectively with the various temperature levels of the range of 200-1500 degrees C, and the thin film was formed. The thickness of a thin film is 50 micrometers, respectively. And the coat layer was formed like the example 1, respectively, and Pt and a potassium were supported similarly, respectively.

[0042] About each acquired catalyst, the durability test was performed like the example 1 and the conversion of a potassium and a monolith base material component was measured like the example 1 after that. A result is shown in drawing 2 .

[0043] The burning temperature of a thin film from drawing 2 Burning temperature since conversion is high at less than 600 degrees C It turns out that it is desirable to consider as 600 degrees C or more. In addition, since the heat-resistant temperature of cordierite is 1500 degrees C, it is necessary to make burning temperature into 1500 degrees C or less.

[0044] (Example 3) Mean particle diameter using the same monolith base material as an example 1 Alpha alumina powder of two or more levels while being 0.1-10 micrometers After making it adhere 100 g/L, respectively, in atmospheric air, it calcinated at 1100 degrees C for 5 hours, and the thin film was formed, respectively. And the coat layer was formed like the example 1, respectively, and Pt and a potassium were supported similarly, respectively.

[0045] About each acquired catalyst, the durability test was performed like the example 1 and the conversion of a potassium and a monolith base material component was measured like the example 1 after that. A result is shown in drawing 3 .

[0046] If the particle size of alpha alumina powder exceeds 5 micrometers, conversion becomes high and is not more desirable than drawing 3 . This is considered because the eburnation of the thin film is hard to be carried out. Therefore, it is clear that powdered particle size's 5 micrometers or less are desirable.

[0047] (Example 4) It replaces with alpha alumina, each powder of a zirconia, a spinel, yttria, Seria, and a titania-zirconia multiple oxide is used, and it is each. After carrying out 100 g/L adhesion, it calcinated like the example 1 and each thin film was formed. And the coat layer was formed like the example 1, respectively, and Pt and a potassium were supported similarly, respectively.

[0048] About each acquired catalyst, the durability test was performed like the example 1 and the conversion of a potassium and a monolith base material component was measured like the example 1 after that. A result is shown in drawing 4 . In addition, the result of the example 1 of a comparison is also shown in drawing 4 , and the axis of abscissa is set as the thickness of a thin film.

[0049] Drawing 4 shows that the reaction of a potassium and a base material component is controlled

like the thin film of alpha alumina, even if it is the thin film formed from other oxides or multiple oxides other than alpha alumina.

[0050] (Example 5) The aqueous ammonia of the specified quantity was mixed in the zirconium-nitrate water solution of predetermined concentration, immediately, it was immersed, predetermined time maintenance of the same monolith base material as an example 1 was carried out, and precipitate of zirconium hydroxide was deposited on the monolith base material front face. After that, it calcinated after 2-hour desiccation at raising and 250 degree C, and the monolith base material was calcinated at 1000 degrees C in atmospheric air for 3 hours. Thickness it is thin on a monolith base material front face from a zirconia by this The 2.5-micrometer thin film was formed. The coat layer was formed in the thin film front face like the example 1 after that, and Pt and a potassium were supported similarly.

[0051] (Example 6) The thin film was formed like the example 1 except having replaced with the zirconium-nitrate water solution and having used the aluminium nitrate water solution of predetermined concentration. The thickness of a thin film is 6 micrometers. The coat layer was formed in the thin film front face like the example 1 after that, and Pt and a potassium were supported similarly.

[0052] About the catalyst of <trial / evaluation> examples 5 and 6 and the example 1 of a comparison, after performing a durability test like an example 1, the conversion of a potassium and a monolith base material component was measured similarly. A result is shown in drawing 5.

[0053] Drawing 5 shows that the reaction of a potassium and a base material component is controlled like an example 1 - an example 4, even if it is the thin film formed of the acid-alkaline reaction. And even if the thickness of a thin film is thin as compared with drawing 1, it turns out that conversion can be made low. The following reasons can be considered to this.

[0054] That is, since much detailed irregularity exists in the front face of the used monolith base material 1, mean particle diameter like an example 1 Even if it makes the alpha alumina powder which is 0.5 micrometers adhere, it may become difficult to make it fully adhere even to a crevice, and an opening 3 may be generated between a thin film 2 and the monolith base material 1 like drawing 6. Therefore, the potassium currently supported by the coat layer 4 contacts the monolith base material 1 through an opening 3, and it is easy to produce the reaction of a potassium and a base material component.

[0055] Since the particle size of precipitate of the metal hydroxide produced on the other hand according to the acid-alkaline reaction which is a reaction of a molecular level is very detailed, it deposits also on the front face of the crevice 10 of the monolith base material 1. Therefore, as shown in drawing 7, between formed thin film 2' and the monolith base material 1, it is hard to produce an opening 3, and hard to produce the reaction of a potassium and a base material component.

[0056] (Example 7) The monolith base material with which surface roughness differs variously using what processed it into the mold of extrusion molding was formed using the same monolith base material as an example 1. And except having not formed a thin film, the coat layer was formed like the example 1, respectively, and Pt and a potassium were supported similarly, respectively. The contact percentage of the coat layer and monolith base material in each catalyst was 20 - 85% as a result of measurement with the electron microscope photograph of a cross section.

[0057] (Example 2 of a comparison) It is the same as that of an example 7 except the contact percentage of a coat layer and a monolith base material being 95%. This catalyst is equivalent to the conventional catalyst.

[0058] About the catalyst of <trial / evaluation> example 7 and the example 2 of a comparison, after performing a durability test like an example 1, the conversion of a potassium and a monolith base material component was measured similarly. Moreover, the reinforcement of the monolith base material in the catalyst before a durability test was measured with the compressive strength measuring instrument. Each result is shown in drawing 8.

[0059] If the contact rate of a coat layer and a monolith base material exceeds 85%, conversion is too high and is not more desirable than drawing 8. Moreover, although conversion is low as the contact rate of a coat layer and a monolith base material falls, when smaller than 30%, the reinforcement of a monolith base material is too low, and there is no **** in practical use. Therefore, it is clear that the contact rate's of a coat layer and a monolith base material it is desirable to consider as 30 - 85% of

range.

[0060] (Example 8) Using the monolith base material with surface roughness as typically shown in drawing 9 , except having not formed a thin film, the coat layer was formed like the example 1 and Pt and a potassium were supported similarly. The contact percentage of the coat layer and monolith base material in this catalyst is 50% as a result of measurement with the electron microscope photograph of a cross section.

[0061] (Example 9) Using the monolith base material with surface roughness as typically shown in drawing 10, except having not formed a thin film, the coat layer was formed like the example 1 and Pt and a potassium were supported similarly. The contact percentage of the coat layer and monolith base material in this catalyst is 40% as a result of measurement with the electron microscope photograph of a cross section.

[0062] After performing a durability test like [catalyst / of <trial / evaluation> example 8 and an example 9] an example 1, the conversion of a potassium and a monolith base material component was measured similarly, respectively. Moreover, the reinforcement of the monolith base material in the catalyst before a durability test was measured with the compressive strength measuring instrument. Each result is shown in drawing 11 . In addition, the result of the catalyst of the example 2 of a comparison is also shown in drawing 11 .

[0063] Although reinforcement falls a little by considering as a surface roughness configuration as shown in drawing 9 and drawing 10 from drawing 11 , it is clear that the reaction of a potassium and a base material component is controlled.

[0064]

[Effect of the Invention] That is, according to the catalyst for emission gas purification of this invention, since the reaction of the alkali metal in a coat layer and a base material component is controlled, the fall of the reinforcement of a base material can be controlled. Therefore, since there is no fault to which the thermal shock resistance of a base material becomes low even if it uses alkali metal as a support component, duration of service to degradation can be lengthened and the cost per unit time can be reduced.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the relation between the thickness of a thin film, and the conversion of a potassium and a base material presentation and a coefficient of thermal expansion.

[Drawing 2] It is the graph which shows the relation between the burning temperature of a thin film, and a potassium and the conversion of a base material presentation.

[Drawing 3] It is the graph which shows the relation between the particle size of the raw material oxide of a thin film, and a potassium and the conversion of a base material presentation.

[Drawing 4] It is the graph which shows the potassium of a catalyst with the thin film formed from various oxides, and the conversion of a base material presentation.

[Drawing 5] It is the graph which shows the relation between the thickness of the thin film formed by the acid-alkaline reaction, and a potassium and the conversion of a base material presentation.

[Drawing 6] It is the expanded sectional view showing the catalyst of an example 1 typically.

[Drawing 7] It is the expanded sectional view showing the catalyst of examples 5 and 6 typically.

[Drawing 8] It is the graph which shows the relation between a coat layer, the contact rate of a base material, and the conversion of a potassium and a base material presentation and reinforcement.

[Drawing 9] It is the typical sectional view of the monolith base material used in the example 8.

[Drawing 10] It is the typical sectional view of the monolith base material used in the example 9.

[Drawing 11] It is the graph which shows the relation between a coat layer, the contact rate of a base material, and the conversion of a potassium and a base material presentation and reinforcement.

[Translation done.]

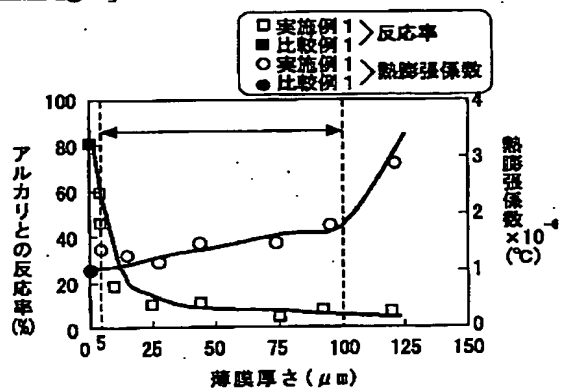
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

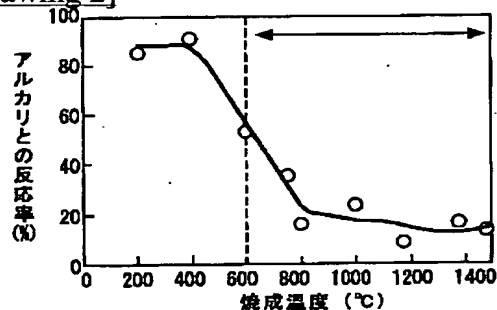
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

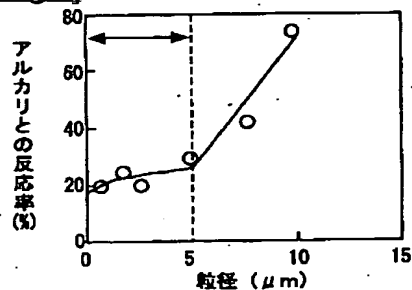
[Drawing 1]



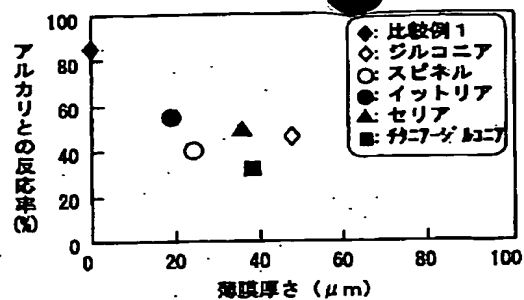
[Drawing 2]



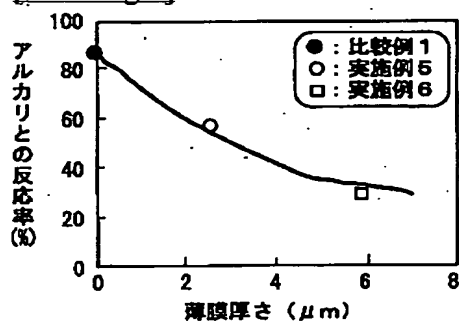
[Drawing 3]



[Drawing 4]



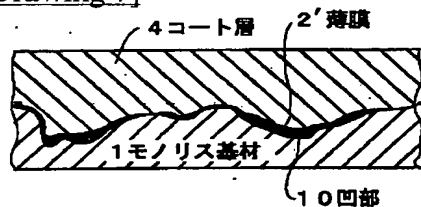
[Drawing 5]



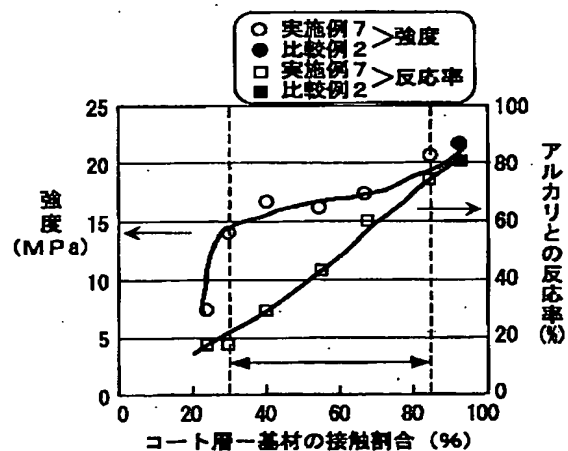
[Drawing 6]



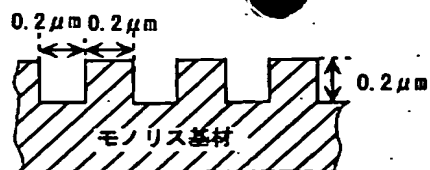
[Drawing 7]



[Drawing 8]



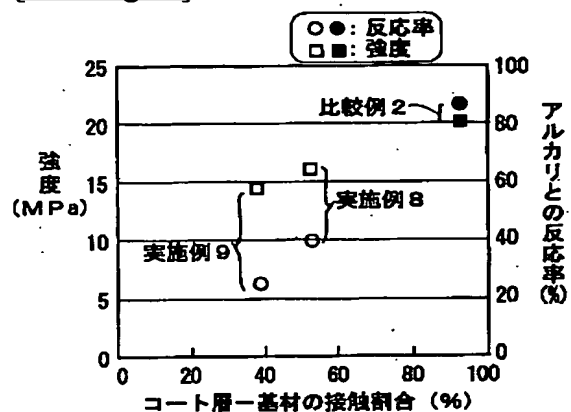
[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.